

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-118805
(43)Date of publication of application : 11.05.1989

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B32B 27/08
B32B 27/28

(21)Application number : 62-278080

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1987

(72)Inventor : NAKAMURA KIMINARI
OKADA TOYOKAZU
KIKUI HITOSHI
ICHINOSE KEIZO

(54) PHASE DIFFERENCE PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent generation of uneven colors by sticking a high-polymer film or sheet which is optically nonoriented and is transparent to both faces or one face of a specific film or sheet, thereby forming the title phase difference plate.

CONSTITUTION: This phase difference plate is formed by uniaxially stretching the film or sheet consisting of polyvinyl alcohol (PVA) or the deriv. thereof and treating the film or sheet with an aq. soln. contg. boric acid and/or aq. soln. contg. aldehyde, then sticking the high-polymer film or sheet which is optically nonoriented and transparent to both faces or one face of such film or sheet. The PVA to be used is not particularly limited and the PVA having a high degree of saponification and high degree of polymn. is more preferable in terms of wet heat resistance and heat resistance. The novel phase difference plate which has an adequate retardation value and is optically decreased in the unequal colors is thereby obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

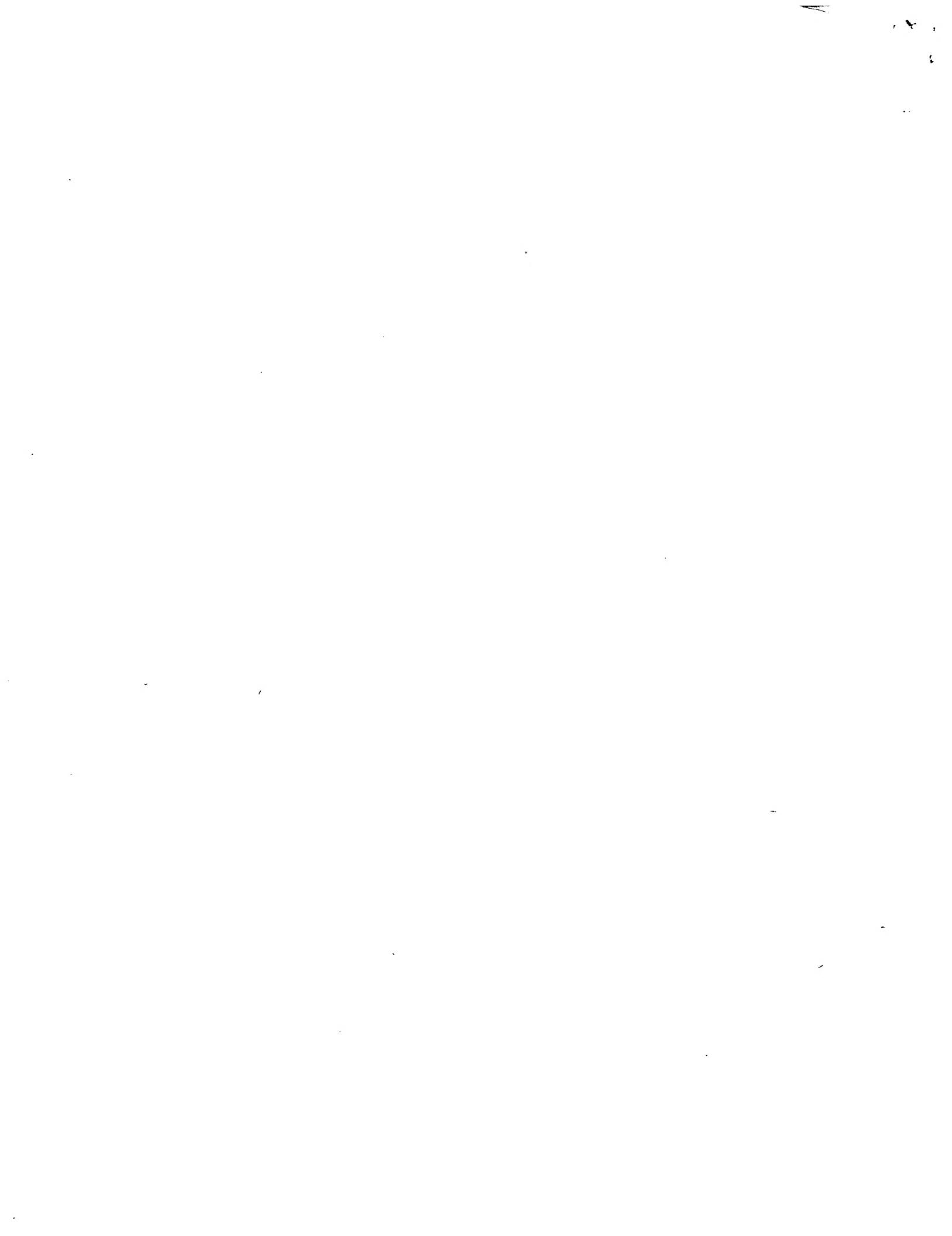
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



⑪ 公開特許公報 (A)

平1-118805

⑤ Int. Cl. 4

G 02 B 5/30
B 32 B 27/08
27/28

識別記号

102

庁内整理番号

7348-2H
6762-4F
6762-4F

⑥公開 平成1年(1989)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑦発明の名称 位相差板

⑧特 願 昭62-278080

⑨出 願 昭62(1987)11月2日

⑩発明者 中村 公成	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社 内
⑩発明者 岡田 豊和	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社 内
⑩発明者 菊井 仁	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社 内
⑩発明者 一ノ瀬 圭三	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社 内
⑪出願人 住友化学工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑫代理人 弁理士 諸石 光潔	外1名

明細書

1. 発明の名称

位相差板

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリビニルアルコール又はその誘導体からなるフィルム又はシートを一軸方向に延伸し、酢酸を含む水溶液および/又はアルデヒドを含む水溶液で処理したのち、該フィルム又はシートの両面又は片面に光学的に無配向で、かつ透明な高分子フィルム又はシートを貼合して形成されることを特徴とする位相差板。
- (2) 前記一軸方向に延伸されたフィルム又はシートのネックイン率が20%以下である特許請求の範囲第1項記載の位相差板。
- (3) 前記位相差板のレターデーションの測定値が700nm以下の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の位相差板。
- (4) 前記位相差板のレターデーションの測定値が700nm以下の範囲であって、かつ該位

相差板を直交ニコル下にその光学主軸が45度になるように配置して測定したときの色差(ΔE^*)が20以下である特許請求の範囲第1項記載の位相差板。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な位相差板に関するものである。

〔従来技術〕

位相差板とは、複屈折性を有するフィルム又はシート状物である。位相差板を透過した光は、互いに直交する二方向の屈折率が違うために透過後において直交する光線の位相差が生じる。

位相差板として、現在市販され実用に供されているものとして入射光線の波長λに対してλの位相差を生じる機能を有するいわゆるλ板がある。このλ板は、酢酸セルロース系のフィルムを一軸方向に延伸処理したものである。λ板は、直線偏光板の光学主軸に対して、45

度傾けて貼り合わせると円偏光板となり、反射光をカットする防眩機能があるので、VDTフィルターをはじめとして、各種の防眩材料に使用されている。

1/4λ板を構成する高分子材料としては、上記のセルロース系樹脂以外にも塩化ビニル系樹脂（特公昭45-34477号公報、特開昭56-125702号公報等）、ポリカーボネート系樹脂（特公昭41-12190号公報、特開昭56-130703号公報等）、アクリロニトリル系樹脂（特開昭56-130702号公報等）、ステレン系樹脂（特開昭56-125703号公報）、ポリオレフィン系樹脂（特開昭60-24502号公報等）等のものが提案されているが、いずれもレターデーションの測定値が135nm付近のいわゆる1/4λ板である。なおレターデーション値（以下にR値と称することがある。）とは、フィルム又はシートの厚さdと該フィルムの複屈折率△nの積、すなわ

ち $R = \Delta n \times d$ で表される。

一方、特開昭53-131853号公報、特開昭60-26322号公報に記載されているように、液晶表示体に位相差板を適用しようとする試みもなされている。これらについては、1/4λ板以外の位相差板が必要となることが考えられる。すなわち、入射光線の波長λに対して、λの位相差を生じる位相差板（λ板）、偏光面の回転を可能ならしめる入射光線の波長λに対してλの位相差を生じる位相差板（1/4λ板）等である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

位相差板は、各種光学用途への適用が検討されているにもかかわらず、満足な品質すなわち液晶表示体に適用した場合に色ムラの生じない位相差板が存在しないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、適切なレターデーション値を有し、かつ光学的にも色ムラの少ない新規な位相差板

を製造するために研究を重ねた結果完成されたものである。

本発明は、ポリビニルアルコール又はその誘導体からなるフィルム又はシートを一軸方向に延伸し、硼酸を含む水溶液および/又はアルデヒドを含む水溶液で処理したのち、該フィルム又はシートの両面又は片面に光学的に無配向で、かつ透明な高分子フィルム又はシートを貼合して形成される光学的色ムラの極めて少ない位相差板に関するものである。

本発明で使用されるポリビニルアルコールについて特に制限はないが耐湿熱性および耐熱性の点から、高ケン化度で高重合度のものが良い。すなわちケン化度は95%以上好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上であって、重合度は1000以上であることが好ましい。ポリビニルアルコールの誘導体については、ポリビニルアルコールを酸の存在下でアルデヒド類と縮合させたいわゆるポリビニルアセタ

ル樹脂が一般的に用いられる。ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等が用いられる。

これらのポリビニルアルコール又はその誘導体樹脂を位相差板とするには公知の製膜手段、すなわちキャスト法、押出法、カレンダー法で原反フィルム又はシートに成形したのち、一軸方向に適度に延伸する必要がある。

光学主軸が一定で、かつ光学的色ムラが少ない位相差板を得るためにには原反フィルム又はシートは、厚み精度が良好であり、できるだけ光学的に均質なものが要求される。フィルム又はシートに成形時にダイライン等が発生することは好ましくない。

本発明において光学的に色ムラが小さい位相差板を得るためにには、延伸前のフィルム幅Aと延伸後のフィルム幅Bとから定義されるネックイン率（100 × (A - B) / A）を20%以下に抑えることが好ましい。

一軸方向に延伸する方法としては、テンターフ法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周速の異なるロールを利用する縱一軸延伸法等の一軸延伸方法を採用することができる。

延伸されたフィルム又はシートを本発明の位相差板とするには硝酸を含む水溶液および/又はアルデヒドを含む水溶液等で処理をし、耐久化を図るとともに所定のレターデーションになるように調整を行う。硝酸処理の条件はポリビニルアルコールフィルム又はシートの延伸条件および厚み等によって異なるが、硝酸濃度としては、1～1.5重量%、好ましくは4～10重量%、又処理温度としては30～80℃好ましくは45～75℃程度である。硝酸処理濃度が1%以下、温度が30℃以下の場合は処理効果が小さく、又硝酸濃度が1.5%以上、温度80℃以上の場合は該フィルム又はシートがもろくなったり切断したりするので好ましくない。処理時間は該フィルムのレターデーションが目的

その誘導体からなるフィルム又はシートが得られる。しかしこのフィルム又はシートは延伸軸方向に沿って裂け易いという欠点をもっている。そこで本発明は、このようにして得られたポリビニルアルコールフィルム又はシートの両面又は片面に光学的に無配向でかつ透明な高分子フィルム又はシートを接着剤等を用いて貼合することにより上記欠点を解消した。

本発明に用いる光学的に無配向でかつ透明な高分子フィルムの例として三酢酸セルロース、二酢酸セルロース等のセルロース系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリメチルメタアクリレート系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル系フィルム、ポリサルファン系フィルム、ポリエーテルサルファン系フィルム等があげられる。これらのフィルムの表面にS1O₂等を形成し水蒸気バリヤー層を形成したものはなお一層有用である。

とする範囲になるように調整する。

さらに耐久性を向上させる為、又はレターデーションをコントロールする為にアルデヒドを含む水溶液での処理を併用して、あるいは単独で行うことも有用である。用いるアルデヒドを例示すれば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、ラウリンアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド類、グリオキザール、スクシジアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド類、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族不飽和アルデヒド類、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が用いられる。これらのアルデヒドは、硫酸等の酸性水溶液にして反応させることができる。

以上のようにして、光学的色ムラが少なく、かつ耐久性の良好なポリビニルアルコール又は

本発明に用いる接着剤としては、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系等の接着剤で透明性がよく、硬化後に収縮や配向等がかからないものであれば何でもよい。又、接着力をあげる為に該フィルムの表面にコロナ処理等を実施してもよい。さらにセルロース系フィルムの場合には表面をケン化処理し、水溶性の接着剤を用いてもよい。

本発明でいう光学的な色ムラは、以下に定義される△E*で定量的に表示することができる。すなわち直交ニコル下にその光学的主軸が45度になるように配直したときのし*、a*、b*の値をJIS-Z-8729(L*a*b*表色系およびし* u* v*表色系による物体色の表示方法)に従って分光光度計又は分光計により測定する。n個の異なった場所のサンプルの上記し*、a*、b*から以下の式により(△E*)i,jを計算する。

$$(\Delta E^*)_{i,j} = \sqrt{(L^*_{i,j} - L^*_{j,i})^2 + (a^*_{i,j} - a^*_{j,i})^2 + (b^*_{i,j} - b^*_{j,i})^2}$$

$$= ((\Delta L^*)_{i,j})^2 + ((\Delta a^*)_{i,j})^2 + ((\Delta b^*)_{i,j})^2)^{1/2}$$

ただし

$$\begin{aligned} (\Delta L^*)_{i,j} &= (L^*)_i - (L^*)_j \\ (\Delta a^*)_{i,j} &= (a^*)_i - (a^*)_j \\ (\Delta b^*)_{i,j} &= (b^*)_i - (b^*)_j \\ i &= 1 \sim n \\ j &= 1 \sim n \\ i &\neq j \end{aligned}$$

この $(\Delta E^*)_{i,j}$ のなかで最大の値を ΔE^* とする。測定数 n は多い方が好ましいが、通常は無作為に 10 点のサンプルをとって測定し、上式により計算する。この ΔE^* が 20 以上では直交ニコル下で色ムラ、虹模様が肉眼で観察され、光学用フィルムとしては使用できない。 ΔE^* は 20 以下好ましくは、10 以下にする必要がある。

〔発明の効果〕

このようにして得られた位相差板は、従来の

着色を大画面にわたって、均一に別の色（例えばグレイ色）にかえることができて表示品質が向上する。

なお本発明は液晶表示体用のレターデーションが 700 nm 以下の位相差板に特に適している。

〔実施例〕

以下実施例により、本発明を説明する。なお実施例における R 値の測定は偏光顕微鏡に備えつけたセナルモンコンベンセンターを使用し、光源にはハロゲンランプを用いた。 ΔE^* は分光光度計を用い、前述の明細書に記載の方法で測定、計算した。

実施例 1

厚さ 75 μ m の未配向のポリビニルアルコールフィルム（クラレビニロン：VF-9P75R）を表面温度 130 °C の駆動する一対の延伸ロールを使用し、線圧 200 kg/cm の圧力下で延伸した。フィルムは 15 μ m に薄肉化され、

ものと比較して光学的に色ムラの少ないものであるから、光学フィルターをはじめとする各種光学用途、液晶表示体の用途等の新規用途に使用することが出来る。

液晶表示体に適用する場合の一例を以下に示す。

(1) TN 型液晶表示装置の上偏光板の上側に、位相差板を配置すれば、偏光サングラスを通してみたとき、どの方向からみても虹模様等はなく、従来の梢円偏光板を用いた場合に比べて表示品質は著しく向上する。

(2) TN 型液晶表示装置の上偏光板の下側に、位相差板を配置すれば、液晶層の干渉色を大画面にわたって均一に無くすることができ、表示品質が著しく向上する。

(3) 複屈折モード型の液晶表示装置においては、液晶層に起因する着色が生じる。複屈折モード型液晶表示装置の上偏光板の下側に、位相差板を適切に配置すれば、液晶層に起因する

ネックイン率は 13 % であった。得られた延伸フィルムの両端を固定して、65 °C の 7.5 重量 % 硼酸水溶液に 3 分間浸漬した。乾燥後、該フィルムの両面に 80 μ m の三酢酸セルロースフィルム（フジタック、富士フィルム社製）をウレタン系接着剤を用いて貼合した。該フィルムは、R 値が約 585 nm、 ΔE^* は 9.7 で均質な品質を有し、光学的色ムラはほとんど観察されず、本発明の位相差板として使用可能であった。

実施例 2

実施例 1 と同じポリビニルアルコールフィルムを延伸ロールの表面温度を 100 °C として同様に延伸を実施し、18 μ m の延伸フィルムを得た。

該延伸フィルムの両端を固定して、65 °C の 7.5 重量 % 硼酸水溶液に 2 分間浸漬した。乾燥後、該フィルムの両面に 80 μ m の三酢酸セルロースをウレタン系接着剤を用いて貼合した。

該フィルムはR値が約535nm、△E*は8.5で均質な品質を有し、光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。

実施例 3

実施例2で得た硼酸処理フィルムをベンズアルデヒド1.5重量%、硫酸1.0重量%、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム0.2重量%の70℃水溶液に3分間浸漬した。乾燥後、該フィルムの両面に80μmの三酢酸セルロースフィルムをウレタン系接着剤を用いて貼合した。該フィルムはR値が約480nm、△E*は9.2で均質な品質を有し、光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。

実施例 4

実施例1で得た延伸フィルムの両端を固定してベンズアルデヒド2.0重量%、硫酸1.0重量%、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアルコール下で観察すると鮮明な縦筋状の模様が見られ△E*を測定すると29であった。本発明の位相差板用延伸フィルムとして使用不可能であつた。

比較例 2

実施例1で使用した未配向のポリビニルアルコールフィルムを550mm幅に両耳をシリット仕上げした後、乾式ロール間引張延伸法で延伸フィルムを作製した。装置は多段ロール式引張延伸機であった。予熱ロールは、外径280mm、面長600mmの金属ロールが4本と同一仕様の延伸ロールが2本の縦延伸機である。なお延伸ロールには各々すべり防止のピンチロールが設置されている。

予熱ロール、延伸ロールとも140℃において機械倍率（延伸ロール周速度比）3.3倍の延伸を施し延伸フィルムを得た。このときのネックイン率は2.5%であった。直交ニコル下でこの延伸フィルムを観察したところ鮮明な縦筋模様が見られ△E*を測定すると22であった。本発明の位相差板用の延伸フィルムとして使用不可能であった。

ンモニウム0.2重量%の70℃水溶液に5分間浸漬した。乾燥後、該フィルムの両面にコロナ処理した100μmのポリカーボネートフィルムをエポキシ系接着剤を用いて貼合した。該フィルムはR値が約470nm、△E*は10.5で均質な品質を有し、光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。

比較例 1

実施例1で使用した未配向のポリビニルアルコールフィルムを用いて温湯延伸法で延伸フィルムを作製した。40℃の水槽の前後に各一对の駆動ピンチロール群を設け周速度比をかえながら26μmの温式延伸ポリビニルアルコール配向フィルムを得た。得られた延伸フィルムは32%のネックインを生じるとともに直交ニコル下で観察すると鮮明な縦筋状の模様が見られ△E*を測定すると29であった。本発明の位相差板用延伸フィルムとして使用不可能であつた。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 62 年特許願第 278080 号 (特開平
1-118805 号, 平成 1 年 5 月 11 日
発行 公開特許公報 1-1189 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 6 (2)

Int. C.I.	識別 記号	庁内整理番号
G02B 5/30		7348-2H
B32B 27/08		6701-4F
27/28	102	6762-4F

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

6. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁下から2行目～同1行目の「20%以下に抑えることが好ましい。」を「出来るだけ小さく、好ましくは20%以下に制御する。」とする。
- (2) 明細書第7頁3行目の「利用する」を「使用する」とする。
- (3) 明細書第7頁4行目の「～を採用することができる。」の後に「なかでも、ロール間圧縮延伸法、周速の異なるロールを使用する複一軸延伸法は、ポリビニルアルコール又はその誘導体からなるフィルム又はシートを一軸方向に延伸するのに適した方法である。延伸は乾式でも湿式でもいずれを用いてもよい。」とする。
- (4) 明細書第7頁14行目の「45～75℃」を「40～75℃」とする。
- (5) 明細書第11頁下から5行目～同4行目の「使用できない。」を「好ましくない。」とする。
- (6) 明細書第12頁下から4行目の「液晶表示装置」を「液晶表示装置例えばSTN型液晶表示装置等」とする。

平成 2.8.22 総行
手続補正書(自発)

平成 2 年 8 月 5 日

特許庁長官印

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 278080 号

2. 発明の名称

位相差板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(平成2年2月13日住居表示変更)
名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 森 英 雄

4. 代理人

住 所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友化学工業株式会社内
氏 名 弁理士 (8597) 諸 石 光 熊
TEL (06) 220-3404

特許庁

(7) 明細書第14頁3行目～10行目の「光学的色ムラはほとんど観察されず、本発明の位相差板として使用可能であった。」を「光学的色ムラのほとんど観察されない耐久性に優れた位相差板が得られた。耐久性試験は40℃、湿度90%におけるレターデーションの変化と色ムラをみた。」とする。

(8) 明細書第14頁下から2行目～同1行目の「三酢酸セルロース」を「三酢酸セルロースフィルム」とする。

(9) 明細書第15頁2行目～4行目の「光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。」を「光学的色ムラのほとんど観察されない耐久性に優れた位相差板が得られた。」とする。

(10) 明細書第15頁4行目と5行目の間に次の実施例3を加入する。

「実施例3

実施例2で得た硝酸処理フィルムの両面に、表面をケン化処理した三酢酸セルロースフィルムをポリビニルアルコールを含む水系接着剤を用いて貼合した。該フィルムはR値が約530nm、△E*は8.3で均質な品質を有し、光学的色ムラのほとん

平成 2. 8. 22 発行

で均質な品質を有し、光学的色ムラのほとんど観察されない位相差板が得られた。

実施例 7

実施例 1 で使用した未配向のポリビニルアルコールフィルムを 35°C の水槽の前後に各一对の駆動ピンチロール群を多数設け、周速度比をかえながら 25 μ m の湿式延伸ポリビニルアルコール配向フィルムを得た（ネックイン率 18%）。該延伸フィルムを 50°C の 4 重量% 硼酸水溶液に 3 分間浸漬処理した。乾燥後、その両面に表面ケン化処理した三酢酸セルロースフィルムをポリビニルアルコールを含む水系接着剤を用いて貼合した。該フィルムは R 値が約 320nm、 ΔE^* は 16.8 であり、耐久性に優れた位相差板であった。

実施例 8

水槽の温度を 45°C にすること、駆動ピンチロールの数を 1/2 にすること以外は実施例 7 と同様に実施して位相差板を得た。該位相差板は、R 値が約 350nm、 ΔE^* は 27.4 であった。

実施例 9

実施例 1 で使用した未配向のポリビニルアルコールフィルムを 140°C の多段ロールからなる乾式

と観察されない位相差板が得られた。」

00 明細書第 15 頁 5 行目の「実施例 3」を「実施例 4」とする。

02 明細 第 15 頁 13 行目～15 行目の「光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。」を「光学的色ムラのほとんど観察されない耐久性に優れた位相差板が得られた。」とする。

03 明細書第 15 頁 下から 4 行目の「実施例 4」を「実施例 5」とする。

04 明細書第 16 頁 6 行目～8 行目の「光学的色ムラはほとんど観察されず本発明の位相差板として使用可能であった。」を「光学的色ムラのほとんど観察されない耐久性に優れた位相差板が得られた。」とする。

05 明細書第 16 頁の 8 行目と 9 行目の間に次の実施例 6、7、8、9 を加入する。

「実施例 6

実施例 5 で得た処理フィルムの両面に、表面をケン化処理した三酢酸セルロースフィルムをポリビニルアルコールを含む水系接着剤を用いて貼合した。該フィルムは R 値が約 465nm、 ΔE^* は 9.9

ロール間引張延伸法で延伸を実施した（ネックイン率 19%）。該フィルムを 60°C の 5 重量% 硼酸水溶液に 3 分間浸漬処理した。乾燥後、その両面に表面ケン化処理した三酢酸セルロースフィルムをポリビニルアルコールを含む水系接着剤を用いて貼合した。該フィルムは R 値が約 410nm、 ΔE^* は 19.2 である位相差板が得られた。

06 明細書第 16 頁 下から 2 行目～第 17 頁 1 行目の「本発明の位相差板用延伸フィルムとして使用不可能であった。」を「得られたフィルムは耐久性試験（40°C、湿度 90%）においてもレクーデーションの低下が大きく、位相差板として実用性に乏しいものであった。」とする。

07 明細書第 17 頁 下から 2 行目～同 1 行目の「本発明の位相差板用の延伸フィルムとして使用不可能であった。」を「得られたフィルムは耐久性試験（40°C、湿度 90%）においてもレターデーションの低下が大きく、位相差板として実用性に乏しいものであった。」とする。

以 上

THIS PAGE BLANK (USPTO)